

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-119199

(43)Date of publication of application : 30.04.1999

(51)Int.Cl.

G02F 1/1333

(21)Application number : 10-230952

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.1998

(72)Inventor : KORISHIMA TOMONORI
HIRAI YOSHINORI

(54) PRODUCTION OF LIQUID CRYSTAL-RESIN COMPOSITE AND DIMMING BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liq. crystal-resin composite which causes slight scattering under no impressed voltage, increases its scattering property when voltage is impressed and decreases its scattering property when voltage is further impressed by providing a specified relation between the volume fraction of a liq. crystal in a melt and the volume fraction of the liq. crystal at the critical point on the phase diagram of the melt.

SOLUTION: A melt having the relation of the inequality $C_{crit} + 0.3 < CLC$ between the volume fraction CLC of a liq. crystal in the melt and the volume fraction C_{crit} of the liq. crystal at the critical point on the phase diagram of the melt is held between electrode stuck substrates placed opposite to each other at 5-100 μm gap and the melt is irradiated with light to form a continuous liq. crystal layer and a resin matrix. A photosetting resin material which is compatible with the liq. crystal in the unset state and has a compitibility with the liq. crystal after setting can be used and a photosetting vinyl resin material is preferably used as light setting resin. The desired phase diagram can be decided by combining the respective monomer and an oligomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal
the examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application] 15.08.2000

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-119199

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

G 0 2 F 1/1333

G 0 2 F 1/1333

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-230952
(62) 分割の表示 特願平1-243477の分割
(22) 出願日 平成1年(1989) 9月21日

(71) 出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72) 発明者 郡島 友紀
神奈川県横浜市旭区白根町2-15-10
(72) 発明者 平井 良典
神奈川県横浜市港南区日野8-19-12
(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 液晶樹脂複合体の製造方法および調光体

(57) 【要約】

【課題】 透過・散乱を呈する素子を容易に形成する。

【解決手段】 電極付き対向基板間に、重合硬化性のモノマーと液晶とを含有する溶解物を配置し、前記溶解物の相を制御し、光照射を行い、重合硬化して得られた樹脂がマトリクスを形成して相分離を固定し、液晶が連通構造を有する液晶-樹脂マトリクスの分離構造であって、液晶の配列が変化するような電圧を印加し、または、電極間に電圧を印加せずに光の調光を行う液晶光学素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】液晶に未硬化の光硬化性樹脂が溶解した溶解物を光硬化することにより、液晶と樹脂の硬化物との相分離を固定して、液晶が樹脂マトリクス中に分散保持された液晶樹脂複合体を製造する方法において、溶解物における液晶の体積分率 C_{lc} が溶解物の相図上の臨界点における液晶の体積分率 C_{crit} との間に式(1)の関係を有し、かつ、溶解物を光硬化させる温度 T_c (°C)が、溶解物が均一溶解状態から白濁を生じる温度 T_s (°C)との間に式(2)の関係を有することを特徴とする液晶樹脂複合体の製造方法。

【数1】

$$C_{crit} - 0.05 < C_{lc} < C_{crit} + 0.20 \quad (1)$$

$$T_s < T_c < T_s + 25 \text{ (°C)} \quad (2)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶と樹脂の硬化物との相分離を固定する液晶樹脂複合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶を多孔体に含浸させたり、液晶をマイクロカプセル中に封入して、液晶が樹脂マトリクス中に分散保持された液晶樹脂複合体を用いて液晶光学素子とし、電界印加の有無により液晶の屈折率を変化させ、樹脂マトリクスの屈折率との関係を調節することにより、透過と散乱とを制御する液晶光学素子が注目されてきている。

【0003】具体的には、J. L. Fergusonらがポリビニルアルコールを使ってマイクロカプセル化したネマチック液晶により(特表昭58-501631)、またK. N. Pearlmanらは種々のラテックス取り込み液晶により(特開昭60-252687)、またJ. W. Doaneらはエポキシ樹脂中に液晶を分散硬化させる方法(特表昭61-502128)で、作成している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】液晶樹脂複合体を液晶光学素子として用いる場合、液晶が樹脂マトリクス中に分散保持される構造が、用いられる用途に応じて必要となる。しかし、従来の液晶樹脂複合体の製造方法では、自由に系の構造を制御することが困難であり、光学素子として十分な機能を発揮しえないといった問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決すべくなされたものであり、液晶に未硬化の光硬化性樹脂が溶解した溶解物を光硬化することにより、液晶と樹脂の硬化物との相分離を固定して、液晶が樹脂マトリクス中に分散保持された液晶樹脂複合体を製造する方法において、溶解物における液晶の体積分率 C_{lc} が溶解

物の相図上の臨界点における液晶の体積分率 C_{crit} との間に式(1)の関係を有し、かつ、溶解物を光硬化させる温度 T_c (°C)が、溶解物が均一溶解状態から白濁を生じる温度 T_s (°C)との間に式(2)の関係を有することを特徴とする液晶樹脂複合体の製造方法を提供する。

【0006】

【数2】

$$C_{crit} - 0.05 < C_{lc} < C_{crit} + 0.20 \quad (1)$$

$$T_s < T_c < T_s + 25 \text{ (°C)} \quad (2)$$

【0007】また、液晶が正の誘電異方性を有するネマチック液晶であり、液晶の常光屈折率(n_o)と得られる樹脂マトリクスの屈折率が一致するように選ばれた光硬化性樹脂を使用することを特徴とする上記の製造方法を提供する。また、光硬化性樹脂のモノマーとオリゴマーとの比を15:85~90:10の範囲内で調整して溶解物とすることを特徴とする上記の製造方法を提供する。また、上記の製造方法で得られた液晶樹脂複合体を一對の電極付基板間に挟持したことを特徴とする液晶光学素子を提供する。

【0008】本発明では、液晶に未硬化の光硬化性樹脂が溶解した溶解物に光照射することにより、光硬化性樹脂を硬化させ、同時に生じる溶解性の低下により、液晶を樹脂中から析出させ、その相分離構造を固定化することにより、液晶が樹脂マトリクス中に分散保持された液晶樹脂複合体を得ることができる。

【0009】本発明では、電圧を印加していない状態で、光照射により硬化させられた光硬化性樹脂による樹脂マトリクスの屈折率が、液晶の常光屈折率(n_o)と一致するようにされる。

【0010】これにより、本発明の液晶樹脂複合体を一對の電極付基板間に挟持した素子では、電界が印加されていない場合は、配列していない液晶の屈折率と、樹脂マトリクスの屈折率との違いにより、散乱状態(つまり白濁状態)を示し、また電界を印加した場合は、液晶が配列し、液晶の常光屈折率(n_o)と光硬化により得られた樹脂マトリクスの屈折率とが一致することにより透過状態を示すものであり、可逆的な透過-散乱特性機能をもつ。

【0011】なお、本発明ではこの樹脂マトリクスの屈折率と、使用する液晶の常光屈折率(n_o)とを一致させるものであり、この一致とは完全に一致させることが好ましいが、透過状態に悪影響を与えない程度に、ほぼ一致するようにしておけばよい。具体的には、屈折率の差を0.15程度以下にしておくことが好ましい。

【0012】本発明で使用される光硬化性樹脂としては、未硬化状態で液晶と相溶性のある光硬化性樹脂であって、硬化後は液晶と相溶性を有さない光硬化性樹脂が使用できる。この光硬化性樹脂としては、それ自身が光反応性をもつもの、光照射によって生成した物質により

硬化が誘起されるもの、具体的には、光照射によって分解硬化するものと、重合硬化するもの等公知の種々のものが使用できる。なかでも、光硬化性ビニル系樹脂が好ましい。特に、それらのモノマーとオリゴマーとを組み合わせ用い、相図の所望の状態に設定すればよい。

【0013】この光硬化性樹脂は、単独もしくは複数混合して用いてもよく、光硬化開始剤、その他液晶樹脂複合体作成に必要な改質剤、作成した液晶樹脂複合体の改質剤などを含んでいてもよい。具体的には、架橋剤、界面活性剤、希釈剤、増粘剤、消泡剤、接着性付与剤、安定剤、重合促進剤、連鎖移動剤、重合禁止剤などを含んでいてよい。また、光硬化開始剤は、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、チオキサントン系などが例示される。

【0014】本発明で使用される液晶は、ネマチック液晶、スメクチック液晶等があり、単独で用いても組成物を用いてもよいが、動作温度範囲、動作電圧など種々の要求性能を満たすには組成物を用いた方が有利といえる。特に、ネマチック液晶の使用が好ましい。また、使用される液晶物質は、光硬化性樹脂に均一に溶解し、光照射後の樹脂マトリクスとは溶解しない、もしくは溶解困難なものが必要であり、組成物を用いる場合は、個々の液晶の溶解度ができるだけ近いものが望ましい。

【0015】本発明の液晶樹脂複合体を製造する際、未硬化の光硬化性樹脂と液晶とは、その溶解物の液晶の体積分率 C_{LC} が、溶解物の相図上の臨界点における液晶の体積分率 C_{LC} と式(1)の関係を有する溶解物とすればよく、液状または粘稠物として使用されればよい。これは、液晶樹脂複合体では、サブミクロン～ミクロンオーダーの液晶粒が樹脂マトリクス中に均一に分散保持されていることが必要であり、その粒径がより均一であることがコントラスト比、低電圧駆動特性等の電気光学特性の向上において必要なためである。

【0016】未硬化状態の樹脂と、液晶との溶解物は、一般に高温において均一溶解状態(透明)、低温においては白濁状態となるが、均一溶解状態から白濁状態となる温度は、その組成により異なり、一般に図1に示すような相図となる。

【0017】図1において、①は相溶領域(均一溶解状態)、②は非相溶領域、③は液晶相であり、AとBの線は、均一溶解状態(透明溶液状態)から白濁状態となる点、CとDの線は液晶相から白濁状態となる点を示している。この前者の線は、2つの線からなり、図中の線A(点Qの左側)で示される相溶-非相溶線と、線B(点Qの右側)で示される相溶-液晶析出線である。この線A、Bの位置関係は、液晶のネマチック等方性転移点 T_{NI} 、液晶と未硬化の光硬化性樹脂との相溶性、液晶および未硬化の光硬化性樹脂の分子量等により変化する。なお、図中のPは臨界点を示す。

【0018】前述したような均一な粒径で均一な分散を

得ようとする、溶解物の相図上のA B線を同時に有効に利用することが重要となる。これは、線Aの相溶-非相溶線による作用、すなわち、相溶状態から液晶を多く含む成分と、液晶をほとんど含まない成分への相分離(スピノーダル分解)と、線Bの相溶-液晶析出線による作用、すなわち、均一溶液からの液晶の析出との両者が同時に進行することが重要となるためである。

【0019】このための条件として、式(1)の条件を満たす必要がある。光硬化時には、相図上のA B線はともに高温側に移動するために、式(1)の範囲とすることにより、相分離と液晶の析出が同時に起こり、均一な液晶樹脂複合体が得られる。

【0020】式(1)の範囲よりも C_{LC} を小さくすると、光硬化時の初期過程において相分離のみが先に生じ、液晶の析出が生じないので、液晶の多くが樹脂中に残ったまま硬化が進行して、相分離後に充分な量の液晶粒が形成されなく、所望の電気光学特性が得られない。また、逆に、式(1)の範囲よりも C_{LC} を大きくすると、光硬化時に液晶の析出が先に進行するために、分離した液晶の粒径が不均一になりやすく、所望の電気光学特性が得られない。

【0021】なお、溶解物の相図上の臨界点Pにおける液晶の体積分率 C_{LC} は、使用する液晶および未硬化の光硬化性樹脂(モノマー、オリゴマー)の分子量等によって異なるが、一般的には0.45～0.65程度が典型的な範囲であり、実験的に求めればよい。

【0022】また、光硬化を起こす温度も重要な要因である。具体的には、この溶解物を光硬化させる温度 T (°C)が、液晶の体積分率が C_{LC} である溶解物が、均一溶解状態から白濁を生じる温度 T_g (°C)と式(2)の関係を有するようにすることが、優れた電気光学特性を得るために必要である。

【0023】 $T_g \leq T$ とすると、光硬化前に、液晶の析出または相分離が生じるため、均一な液晶樹脂複合体が形成されにくい。また、逆に、 $T_g + 25$ (°C) $\leq T$ とすると、光硬化直後にはその点は相溶領域にあるので、相分離、液晶の析出が起きなく、ある程度硬化が進行してから相分離、液晶の析出が生じてくるので、液晶の多くが樹脂に含まれたまま残る傾向があり、相分離後に充分な量の液晶粒が形成されにくく、所望の電気光学特性が得られにくい。

【0024】このため、式(1)および式(2)の両方を満足するようにすることにより、粒径が均一で、かつ樹脂マトリクス中に液晶粒が均一に分散していて、散乱-透過の電気光学特性のよい液晶樹脂複合体を得ることができる。

【0025】さらには、液晶の組成、未硬化の光硬化性樹脂の組成、それらの混合割合、硬化時の温度、照射光量等を、さらに細かく設定することにより、液晶の粒径および液晶粒の密度を制御することもできる。

【0026】一般には、液晶の体積分率を増加させると、粒径は大きくなる傾向があり、動作する液晶量も増える。硬化速度に関しては、硬化速度が速いほど、粒径は小さく密になる傾向がある。硬化温度に関しては、 $T_c - T$ 、が大きくなるほど、粒径は小さく、動作しうる液晶量は減少するが、高温になると、液晶、樹脂の粘性も低下するために、粒径は $T_c - T$ 、がある程度の値を持つときに最大になる場合もある。このように、本発明によれば、いくつかの要因によって、材料や組成を変えることなしに、分離した液晶の粒径、密度を制御でき

る。
【0027】光硬化性樹脂のモノマー、オリゴマーの比によっても、この相図を大きく変化させることができるため、モノマー、オリゴマーの比を15:85~90:10程度に変化させて所望の電気光学特性を得るようにできる。これは、モノマーとオリゴマーとは異なった分子量を持ち、液晶との相溶性も異なるため、それらを併用することにより、容易に相図を変化させることができるためである。換言すれば、未硬化状態で、溶解物の相溶性を制御できるということであり、さらには硬化後に得られる液晶樹脂複合体の液晶-樹脂マトリクスの分離構造をも制御できることになる。

【0028】オリゴマーの分子量は通常モノマーの分子量の数倍以上あるので、液晶との相溶性は、オリゴマーの方がモノマーよりも低い。このため、オリゴマー/モノマー比を増加させると、相図の臨界点 P は、図中左側(Φ_{LC} の低い側)に移動する。

【0029】また、上記の説明では、液晶が完全に球形の液泡を形成しているのかのごとく説明したが、これは完全に球形でなくてもよく、個々の液泡が独立して

なく、連通しているものであってもよい。この液晶の粒径は、液晶がほぼ球状の液泡を形成している場合には、その直径を表し、液晶が多孔質の連通構造を有する場合には、液晶のディレクタが互いに相関を持つ領域の直径を表す。
【0030】本発明の液晶樹脂複合体は、例えば、 Ln 、 O 、 $-SnO_2$ 、(ITO)、 SnO_2 等の透明電極付のガラス、プラスチック等の基板間に挟持させて液晶光学素子とされる。この液晶光学素子の製造方法としては、一対の電極付基板を相対向するように配して周辺をシールして空セルを形成し、注入口から液晶と未硬化の光硬化性樹脂の溶解物を注入し、注入口を封止して、光照射して光硬化性樹脂を硬化させて相分離してもよく、一方の電極付基板上に溶解物を供給し、他方の電極付基板を重ねて、光照射して光硬化性樹脂を硬化させて相分離してもよい。この基板間ギャップは、5~100 μm にて動作することができるが、印加電圧、オン・オフ時のコントラストを配慮すれば、7~40 μm に設定することが適当である。

【0031】樹脂マトリクスの屈折率を液晶の常光屈折

率 n_o と一致させているので、光照射前は、基板間に保持された溶解物は透明であるが、光照射後は配列していない液晶と樹脂マトリクスによる屈折率散乱のため白濁状態となる。こうして作成した本発明の液晶光学素子は、電圧印加することにより、液晶が配列し、樹脂マトリクスと屈折率が一致するため透過状態となる。

【0032】本発明では、さらに溶解物中に顔料や色素、ガラス粒子、プラスチック粒子、セラミック粒子等の間隙制御用のスペーサを添加したり、基板に着色基板を使用したり、カラーフィルタを積層したりすることもできる。

【0033】本発明では、液晶物質を溶媒として使用し、光照射により光硬化性樹脂を硬化させるため、硬化時に不要となる単なる溶媒や水を蒸発させる必要がない。このため、密閉系で硬化できるため、信頼性が高く、かつ、光硬化性樹脂で2枚の基板を接着する効果も有するため、シール材を不要にすることもできる。

【0034】このような液晶樹脂複合体を使用することにより、大面積にしても、上下の透明電極が短絡する危険性が低く、かつ、通常のツイストネマチック型の表示素子のように配向や基板間隙を厳密に制御する必要もなく、大面積を有する液晶光学素子もきわめて生産性良く製造できる。

【0035】このような液晶光学素子は、表示素子としても使用可能であるし、大面積化が容易であることおよび後で切断して所望のサイズにできること等から調光体としても好適である。この場合、電極の一部に低抵抗化するための金属リード部を併設したりしてもよく、調光鏡として使用する場合には、一方の電極を反射電極としてもよい。

【0036】この液晶光学素子は、基板がプラスチックや薄いガラスの場合にさらに保護のためにプラスチックやガラス等の補強板を積層したり、基板を強化ガラス、合せガラス、線入ガラス等にしてもよい等種々の応用が可能である。この液晶光学素子を用い、駆動手段を付加した調光体の用途としては窓、天窓、間仕切り、扉等の建築材料、窓、ムーンルーフ等の車両用材料、各種電気製品用のケース、ドア、蓋等の材料がある。

【0037】また、この調光体を使用して、種々の物体を配置する配置手段と組み合わせることにより、各種商品

を展示するショーウィンドウ、ショーケース等の物体展示体にも使用することもできる。これには、ショーケースに使用して通常は白濁して中が見えないが、電圧を印加して透明にすれば中が見えるというような応用もある。
【0038】また、液晶光学素子を、文字や図形を表示するという表示装置にも使用できる。例えば、大型の公衆表示にも好適であるし、基板の一方をTFT等の能動素子を画素毎に形成したアクティブマトリクス基板とした高密度表示素子にも使用できる。

【0039】本発明の液晶光学素子は、電圧を印加する

10

20

30

40

50

時には、液晶の配列が変化するような交流電圧を印加すればよい。具体的には、5～100Vで10～1000Hz程度の交流電圧を印加すればよい。また、電圧を印加しない時には、電極間をオープンにするか短絡すればよい。もちろん、液晶樹脂複合体が散乱状態に保たれる程度の低電圧が印加されていてもよい。さらには、電圧-透過率曲線が緩やかであるので、中位の電圧を印加して階調表示もできる。

【0040】

【作用】未硬化状態の樹脂と、液晶との溶解物に光を照射することにより、樹脂が硬化し、分子量が大きくなるため、液晶との相溶性が低下し、液晶が独立に析出して、液晶が樹脂マトリクス中に分散された液晶樹脂複合体となる。

【0041】この際、相図上のどの点から光硬化-相分離を生じさせるかが重要になる。すなわち、図1の線Aの相溶-非相溶線による相溶状態から液晶を多く含む成分と、液晶をほとんど含まない成分への相分離と、線Bの相溶-液晶析出線による均一溶液からの液晶の析出との両者が同時に進行するような点とするかが重要となる。

【0042】このため、式(1)および式(2)の両方を満足するようにすることにより、粒径が均一で、かつ樹脂マトリクス中に液晶粒が均一に分散しているきわめて均一性がよい液晶樹脂複合体を得ることができる。

【0043】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

【0044】(実施例) 一對のITO付ガラス基板を10μmの間隙で注入口を除いて周辺でシールし、空セルを形成した。液晶としてBDH社製「E-8」、未硬化の光硬化性樹脂としてアクリル系モノマーとウレタンアクリレート系オリゴマー(モノマー:オリゴマー=60:40)、光硬化開始剤としてメルク社製「ダロキュアー1116」を用いた組成物の相図を図2に示す。

【0045】この相図中(a)、(b)、(c)の組成物を別々に前記の空セルに注入して、注入口を封止し、相図に示される温度で60秒間紫外線を照射して、光硬化性樹脂を硬化させるとともに、樹脂と液晶の相分離を起こさせ、液晶樹脂複合体を電極付基板間に挟持した液晶光学素子を製造した。

【0046】これらの液晶光学素子は、いずれも光硬化した時点で、散乱状態(白濁状態)であった。この電極間に交流電圧(AC30V、50Hz)を印加したところ透明な状態になり、電圧印加を止めたところ散乱状態にもどり、充分な散乱-透過特性が得られた。

【0047】(比較例) 実施例の相図で(d)、(e)、(f)の組成物を、相図の温度で実施例と同様に光硬化させた。

【0048】(d)の液晶光学素子は、液晶の体積分率

が少ない比較例であり、光硬化後もほとんど透明であった。さらに、数日放置したところ数百μmサイズの球晶状物が現れた。(e)の液晶光学素子は、組成としては、(c)と同一であったが、硬化温度が高すぎる例であり、光硬化後もほとんど透明であり、交流電圧(AC50V、50Hz)を印加しても、透明性がやや上がる程度であった。(f)の液晶光学素子は、液晶の体積分率が多すぎる比較例であり、光硬化後にやや散乱状態であったが、白濁性が充分でないものであった。

【0049】この結果からも明らかなように、式

(1)、(2)の範囲外で製造したものは、散乱性が不十分となり、電気光学特性が低いものであった。

【0050】

【発明の効果】以上のごとく、本発明は液晶樹脂複合体の製造方法を提供するものであり、液晶に未硬化の光硬化性樹脂が溶解した溶解物を光硬化することにより、液晶と樹脂の硬化物との相分離を固定して、液晶が樹脂マトリクス中に分散保持された液晶樹脂複合体を製造する液晶樹脂複合体の製造方法において、溶解物における液晶の体積分率 C_{LC} が溶解物の相図上の臨界点における液晶の体積分率 C_{crit} と式(1)の関係を有し、かつ、溶解物を光硬化させる温度 T 、(°C)が、溶解物が均一溶液状態から白濁を生じる温度 T_c 、(°C)と式(2)の関係を有することを特徴とする液晶樹脂複合体の製造方法である。

【0051】これにより、液晶と未硬化の光硬化性樹脂とが相溶状態から、液晶を多く含む成分と液晶をほとんど含まない成分への相分離と、均一溶液からの液晶の析出との両者が同時に進行するようにされ、粒径が均一で、かつ樹脂マトリクス中に液晶粒が均一に分散している均一性がよく、散乱-透過の電気光学特性のよい液晶樹脂複合体を得ることができる。

【0052】また、この相図を変化させることにより、所望の液晶粒径、密度の液晶樹脂複合体を容易に製造できる。特に、オリゴマーとモノマーとの比率を変えることにより、容易にこれに対応できる。この液晶樹脂複合体を、電極付基板間に挟持することにより、透過-散乱制御型の液晶光学素子を容易に得られる。これは本発明の均一粒径、均一分散の液晶樹脂複合体を用いているので、電気光学特性が優れている。本発明は、この外、本発明の効果を損ないない範囲内で種々応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的な未硬化状態の樹脂と液晶との混合物の相図。

【図2】実施例の未硬化状態の樹脂と液晶との混合物の相図。

【符号の説明】

A：相溶-非相溶線

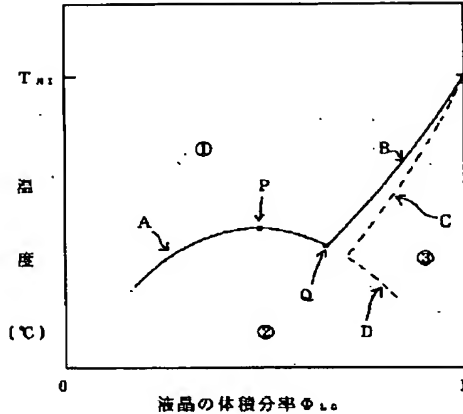
B：相溶-液晶析出線

P：臨界点

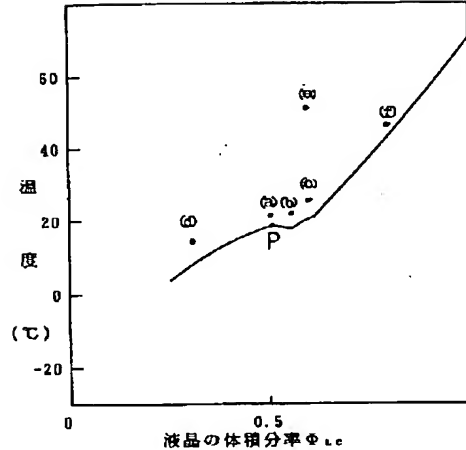
(a)、(b)、(c) : 実施例

* * (d)、(e)、(f) : 比較例

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成10年9月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】液晶樹脂複合体の製造方法および調光体

【特許請求の範囲】

【請求項1】液晶に未硬化の光硬化性樹脂材料を溶解させた溶解物に照射して、光硬化性樹脂材料を光硬化せしめることにより、液晶と硬化樹脂との相分離を固定して、液晶と樹脂マトリクスを備える液晶樹脂複合体を製造する方法において、(イ)溶解物における液晶の体積分率 C_{LC} が溶解物の相図上の臨界点における液晶の体積分率 C_{crit} との間に式(1)の関係を有するようにし、(ロ)基板間ギャップが5～100 μ mに対向配置された電極付き基板間に挟持された溶解物に照射し、

(ハ)連通する液晶層と樹脂マトリクスを形成することとを特徴とする液晶樹脂複合体の製造方法。

【数1】 $C_{crit} + 0.3 < C_{LC} \dots (1)$

【請求項2】溶解物が等方相または液晶相である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】基板間ギャップが7～40 μ mである請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】異なる分子量の光硬化性樹脂材料を併用する請求項1、2または3に記載の製造方法。

【請求項5】請求項1、2、3または4に記載の製造方

法で製造した液晶樹脂複合体が、車両の窓またはムーンルーフに用いられてなる調光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶と光硬化性樹脂材料の硬化物との相分離を固定する液晶樹脂複合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶を多孔体に含浸させたり、液晶をマイクロカプセル中に封入して、液晶が樹脂マトリクス中に分散保持された液晶樹脂複合体を用いて液晶光学素子とし、電界印加の有無により液晶の屈折率を変化させ、樹脂マトリクスの屈折率との関係を調節することにより、透過と散乱とを制御する液晶光学素子が注目されてきている。

【0003】具体的には、J. L. Fergasonらがポリビニルアルコールを使ってマイクロカプセル化したネマチック液晶により(特表昭58-501631)、またK. N. Pearlmanらは種々のラテックス取り込み液晶により(特開昭60-252687)、またJ. W. Doaneらはエポキシ樹脂中に液晶を分散硬化させる方法(特表昭61-502128)で、作成している。これらの従来例では樹脂マトリクスの分量が多く、液晶は液晶カプセルまたは液晶滴と呼ばれるような構造を有して基板間に配置されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】液晶樹脂複合体を液晶光学素子として用いる場合、液晶が樹脂マトリクス中に

分散保持される構造が、用いられる用途に応じて必要となる。しかし、従来の液晶樹脂複合体の製造方法では、自由に系の構造を制御することが困難であり、光学素子として十分な機能を発揮しえないといった問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決すべくなされたものであり、液晶に未硬化の光硬化性樹脂材料を溶解させた溶解物に光照射して、光硬化性樹脂材料を光硬化せしめることにより、液晶と硬化樹脂との相分離を固定して、液晶と樹脂マトリクスを備える液晶樹脂複合体を製造する方法において、(イ)溶解物における液晶の体積分率 C_{LC} が溶解物の相図上の臨界点における液晶の体積分率 C_{crit} との間に式(1)の関係を有するようにし、(ロ)基板間ギャップが5～100 μm に対向配置された電極付き基板間に挟持された溶解物に光照射し、(ハ)連通する液晶層と樹脂マトリクスを形成することを特徴とする液晶樹脂複合体の製造方法を提供する。

【0006】

【数2】 $C_{crit} + 0.3 < C_{LC} \dots (1)$

【0007】また、溶解物が等方相または液晶相である上記の製造方法を提供する。また、基板間ギャップが7～40 μm である上記の製造方法を提供する。また、異なる分子量の光硬化性樹脂材料を併用する上記の製造方法を提供する。また、上記の製造方法で製造した液晶樹脂複合体が、車両の窓、ムーンスルーフに用いられてなる調光体を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、液晶に未硬化の光硬化性樹脂材料を溶解させた溶解物に光照射することにより、光硬化性樹脂を重合硬化させ、その相分離構造を固定化する。

【0009】

【0010】

【0011】

【0012】本発明で使用する光硬化性樹脂材料としては、未硬化状態で液晶と相溶性があり、硬化後は液晶と相溶性を有さないものが使用できる。この光硬化性樹脂材料としては、それ自身が光反応性をもつもの、光照射によって生成した物質により硬化が誘起されるもの、具体的には、重合硬化する種々のものが使用できる。なかでも、光硬化性ビニル系樹脂材料が好ましい。特に、それらのモノマーとオリゴマーとを組み合わせ用い、相図の所望の状態に設定すればよい。

【0013】この光硬化性樹脂材料は単独もしくは複数混合して用いてもよく、光硬化開始剤、その他液晶樹脂複合体作成に必要な改質剤、作成した液晶樹脂複合体の改質剤などを含んでもよい。具体的には、架橋剤、界面活性剤、希釈剤、増粘剤、消泡剤、接着性付与剤、

安定剤、重合促進剤、連鎖移動剤、重合禁止剤などを含んでもよい。また、光硬化開始剤は、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、チオキサントン系などが例示される。

【0014】本発明で使用される液晶は、ネマチック液晶、スメクチック液晶等があり、単独で用いても組成物を用いてもよいが、動作温度範囲、動作電圧など種々の要求性能を満たすには組成物を用いた方が有利といえる。また、使用される液晶物質は、光硬化性樹脂材料に均一に溶解し、光照射後の樹脂マトリクスとは溶解しない、もしくは溶解困難なものが必要であり、組成物を用いる場合は、個々の液晶の溶解度ができるだけ近いものが望ましい。

【0015】本発明の液晶樹脂複合体を製造する際、未硬化の光硬化性樹脂材料と液晶とは、その溶解物の液晶の体積分率 C_{LC} が、溶解物の相図上の臨界点における液晶の体積分率 C_{crit} と式(1)の関係を有する溶解物とすればよく、液状または粘稠物として使用されればよい。

【0016】

【0017】

【0018】

【0019】

【0020】

【0021】なお、溶解物の相図上の臨界点Pにおける液晶の体積分率 C_{crit} は、使用する液晶および未硬化の光硬化性樹脂材料(モノマー、オリゴマー)の分子量等によって異なるが、0.45～0.65の範囲に分布しており、実験的に求めればよい。相図については後述する。

【0022】

【0023】

【0024】

【0025】さらには、液晶の組成、未硬化の光硬化性樹脂の組成、それらの混合割合、硬化時の温度、照射光量等を、さらに細かく設定することにより相分離を制御できる。

【0026】一般には、液晶の体積分率を増加させると相分離後の液晶量も増え、動作する液晶量も増える。本発明では液晶の体積分率を大きくすることを必須条件とする。

【0027】光硬化性樹脂材料のモノマー、オリゴマーの比によっても、この相図を大きく変化させることができるため、モノマー、オリゴマーの比を15:85～90:10程度に変化させて所望の電気光学特性を得るようにできる。これは、モノマーとオリゴマーとは異なった分子量を持ち、液晶との相溶性も異なるため、それらを併用することにより、容易に相図を変化させることができるためである。換言すれば、未硬化状態で、溶解物の相溶性を制御できるということであり、さらには硬化

後に得られる液晶樹脂複合体の液晶-樹脂マトリックスの分離構造をも制御できることになる。

【0028】オリゴマーの分子量は通常モノマーの分子量の数倍以上あるので、液晶との相溶性は、オリゴマーの方がモノマーよりも低い。このため、オリゴマー/モノマー比を増加させると、相図の臨界点Pは、図中左側(Φ_{LC} の低い側)に移動する。

【0029】本発明では液晶の体積分率の大きい条件を採用するので、個々の液泡が独立してなく、連通しているものとなる。このとき液晶層は多孔質状の樹脂マトリックスの空隙を満たしたような連通構造を有する。

【0030】本発明の液晶樹脂複合体は、例えば、 In_2O_3 、 $-SnO_2$ (ITO)、 SnO_2 等の透明電極付のガラス、プラスチック等の基板間に挟持させて液晶光学素子とされる。この液晶光学素子の製造方法としては、一対の電極付基板を相対向するように配して周辺をシールして空セルを形成し、注入口から液晶と未硬化の光硬化性樹脂材料を溶解させた溶解物を注入し、注入口を封止して、光照射して光硬化性樹脂材料を硬化させて相分離してもよく、一方の電極付基板上に溶解物を供給し、他方の電極付基板を重ねて、光照射して光硬化性樹脂材料を硬化させて相分離させてもよい。この基板間ギャップは、 $5\sim 100\mu m$ に設定する。印加電圧、オン・オフ時のコントラストを配慮すれば、 $7\sim 40\mu m$ に設定することが適当である。

【0031】

【0032】本発明では、さらに溶解物中に顔料や色素、ガラス粒子、プラスチック粒子、セラミック粒子等の間隙制御用のスペースを添加したり、基板に着色基板を使用したり、カラーフィルタを積層したりすることもできる。

【0033】本発明では、液晶物質を溶媒として使用し、光照射により光硬化性樹脂材料を硬化させるため、硬化時に不要となる単なる溶媒や水を蒸発させる必要がない。このため、密閉系で硬化できるため、信頼性が高い。

【0034】このような液晶樹脂複合体を使用することにより、大面積にしても、上下の透明電極が短絡する危険性が低く、かつ、通常のツイストネマチック型の表示素子のように配向や基板間隙を厳密に制御する必要もなく、大面積を有する液晶光学素子もきわめて生産性良く製造できる。

【0035】このような液晶光学素子は、表示素子としても使用可能であるし、大面積化が容易であることおよび後で切断して所望のサイズにできること等から調光体としても好適である。この場合、電極の一部に低抵抗化するための金属リード部を併設したりしてもよく、調光鏡として使用する場合には、一方の電極を反射電極としてもよい。

【0036】この液晶光学素子は、基板がプラスチック

や薄いガラスの場合にさらに保護のためにプラスチックやガラス等の補強板を積層したり、基板を強化ガラス、合せガラス、線入ガラス等にしてもよい等種々の応用が可能である。この液晶光学素子を用い、駆動手段を付加した調光体の用途としては窓、天窓、間仕切り、扉等の建築材料、窓、ムーンルーフ等の車両用材料、各種電気製品用のケース、ドア、蓋等の材料がある。

【0037】また、この調光体を使用して、種々の物体を配置する配置手段と組み合わせることにより、各種商品を展示するショーウインドウ、ショーケース等の物体展示体にも使用することもできる。例えば、ショーケースに使用して通常は白濁して中が見えないが、電圧を印加して透明にすれば中が見えるというような応用もある。

【0038】また、液晶光学素子を、文字や図形を表示するという表示装置にも使用できる。例えば、大型の公衆表示にも好適であるし、基板の一方をTFT等の能動素子を画素毎に形成したアクティブマトリクス基板とした高密度表示素子にも使用できる。

【0039】本発明の液晶光学素子は、電圧を印加する時には、液晶の配列が変化するような交流電圧を印加すればよい。具体的には、 $5\sim 100V$ で $10\sim 1000Hz$ 程度の交流電圧を印加すればよい。また、電圧を印加しない時には、電極間をオープンにするか短絡すればよい。もちろん、液晶樹脂複合体が散乱状態に保たれる程度の低電圧が印加されていてもよい。さらには、電圧-透過率曲線が緩やかであるので、中位の電圧を印加して階調表示もできる。

【0040】

【作用】未硬化状態の樹脂材料と、液晶と、の溶解物に光を照射することにより、樹脂材料が重合硬化し、分子量が大きくなるため、液晶との相溶性が低下し、液晶が析出または液晶中から光硬化せしめられた樹脂が析出して、液晶層と樹脂マトリックスとに分離し、液晶樹脂複合体が形成される。

【0041】この際に、相図上のどの点から光硬化-相分離を生じさせるかが重要になる。すなわち、図1の線Aの相溶-非相溶線による相溶状態から液晶を多く含む成分と、液晶をほとんど含まない成分への相分離と、線Bの相溶-液晶析出線による均一溶液からの液晶の析出との両者が同時に進行するような点とするかが重要となる。

【0042】このため、(イ)、(ロ)および(ハ)を満足するようにすることにより、液晶層がセル内で連通して分散し、すぐれた光学特性を持つ液晶樹脂複合体を得ることができる。

【0043】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明を具体的に説明する。未硬化状態の樹脂材料と、液晶と、の溶解物は、一般に高温において均一溶解状態(透明)、低温においては白濁状態となるが、均一溶解状態

から白濁状態となる温度は、その組成により異なり、一般に図1に示すような相図となる。図1において、①は相溶領域（均一溶解状態）、②は非相溶領域、③は液晶相であり、AとBの線は、均一溶解状態（透明溶液状態）から白濁状態となる点、CとDの線は液晶相から白濁状態となる点を示している。この前者の線は、2つの線からなり、図中の線A（点Qの左側）で示される相溶-非相溶線と、線B（点Qの右側）で示される相溶-液晶析出線である。この線A、Bの位置関係は、液晶のネマチック等方性転移点 T_{ni} 、液晶と未硬化の光硬化性樹脂材料との相溶性、液晶および未硬化の光硬化性樹脂材料の分子量等により変化する。なお、図中のPは臨界点を示す。本発明は（イ）の条件を満たす。光硬化時には、相図上のA B線とともに高温側に移動するために、式（1）の範囲に設けることにより、光硬化時に液晶の析出が先に進行する、または、③の液晶相から硬化樹脂を析出させるようにする。

【0044】一対のITO付ガラス基板を10 μ mの間隙で注入口を除いて周辺でシールし、空セルを形成した。液晶としてBDH社製「E-8」（誘電率異方性が正のネマチック液晶）、未硬化の光硬化性樹脂材料としてアクリル系モノマーとウレタンアクリレート系オリゴマー（モノマー：オリゴマー＝60：40）、光硬化開始剤としてメルク社製「ダロキュアー1116」を用いた組成物の相図を図2に示す。このとき、臨界点Pは0.5に位置し、およそ、組成物の体積分率は（d）が0.31、（a）が0.50、（b）が0.56、（c）と（e）が0.60、そして、（f）が0.80であった。

【0045】（比較例a、b、c）図2の相図中（a）、（b）、（c）の組成物を別々に前記の空セルに注入して、注入口を封止し、相図に示される温度で60秒間紫外線を照射して、光硬化性樹脂を硬化させるとともに、樹脂と液晶の相分離を起こさせ、液晶樹脂複合体を電極付基板間に挟持した液晶光学素子を製造した。

【0046】これらの液晶光学素子は、いずれも光硬化した時点で、散乱状態（白濁状態）であった。この電極間に交流電圧（AC30V、50Hz）を印加したところ透明な状態になり、電圧印加を止めたところ散乱状態にもどり、充分な散乱-透過特性が得られた。これは、電圧無印加時には、セル内で液晶が配列を持っていないためにセル内部での屈折率が一様ではなくなり、散乱を生じ、電極間に電圧を印加すると、発生した電界方向（基板面に垂直方向）に液晶が配列し、光が透過するものであった。

【0047】（比較例d、e、実施例f）図2の相図で（d）、（e）、（f）の組成物を、相図の温度で上記比較例（a）、（b）、（c）と同様にして光硬化させた。（f）の組成物は液晶量が多く、かつ相溶-液晶析出線Bの近傍に位置しているものであった（図2の各例

のうち最も右側に位置）。

【0048】（d）の液晶光学素子は、液晶の体積分率が少ない比較例であり、光硬化後もほとんど透明であった。さらに、数日放置したところ数百 μ mサイズの球晶状物が現れた。（e）の液晶光学素子は、組成としては、（c）と同一であったが、硬化温度が高すぎる例であり、光硬化後もほとんど透明であり、交流電圧（AC50V、50Hz）を印加しても、透明性がやや上がる程度であった。（f）の液晶光学素子は、液晶の体積分率が多く、光硬化後にやや散乱状態で、白濁性が充分ではなかった。この状態は、相分離によって形成された液晶層がセル内で連通し、狭い基板間ギャップに影響されて弱い配列を持ち、樹脂マトリクスがあるにもかかわらず、電圧無印加時にやや散乱性を示すからであった（基板の一面から他面に通過する光の成分が存在する）。そして、電圧の印加によりこの液晶の配列が変化し、透過・散乱特性に影響を生じるものであり、より大きな電圧印加時に液晶が基板面に垂直に配列して透明性を示すものであった。

【0049】

【0050】

【発明の効果】以上のごとく、本発明は液晶樹脂複合体の製造方法を提供するものであり、液晶に未硬化の光硬化性樹脂材料を溶解させた溶解物に光照射して、光硬化性樹脂材料を光硬化せしめることにより、液晶と硬化樹脂との相分離を固定して、液晶と樹脂マトリクスを備える液晶樹脂複合体を製造する方法において、上記の（イ）、（ロ）、および（ハ）を満足する液晶樹脂複合体の製造方法である。

【0051】これにより、液晶と未硬化の光硬化性樹脂材料とが相溶状態から、液晶を多く含む成分と液晶をほとんど含まない成分への相分離と、均一溶液からの液晶の析出との両者が同時に進行するようにされ、樹脂マトリクス中に大量の液晶が連通して分散し、電圧無印加時にやや散乱を示し、電圧印加により散乱性がやや増し、さらに電圧を印加すると散乱性が低下する液晶樹脂複合体を得ることができる。

【0052】また、この相図を変化させることにより、所望の液晶樹脂複合体を容易に製造できる。特に、オリゴマーとモノマーとの比率を変えることにより、容易にこれに対応できる。この液晶樹脂複合体を、電極付基板間に挟持することにより、透過-散乱制御型の液晶光学素子を容易に得られ、電気光学特性が優れたものである。本発明は、この外、本発明の効果を損ないない範囲内で種々応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的な未硬化状態の樹脂材料と液晶との混合物の相図。

【図2】実施例と比較例の未硬化状態の樹脂と液晶との混合物の相図。

(10)

特開平 1 1 - 1 1 9 1 9 9

【符号の説明】

A：相溶－非相溶線

B：相溶－液晶析出線

P：臨界点

(a)、(b)、(c)、(d)、(e)：比較例

(f)：実施例